

Практическое занятие по физической химии 07 февраля 2022 года

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ

07.02.2020 в 13-45 online

<http://disrm4.zabgu.ru/b/pwt-nc4-gaz>

ИНТЕГРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ

1. Способ подстановки используется для определения только целочисленных порядков реакции.

Аналитическая форма решения. В интегральное кинетическое уравнение констант скоростей реакций первого, второго или третьего порядка:

$$k_I = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_0 - x}; \quad k_{II} = \frac{1}{t} \frac{c_0 - c}{c_0 c}; \quad k_{III} = \frac{1}{t} \frac{c_0^2 - c^2}{2c_0^2 c^2}$$

подставляют опытные данные для концентрации реагирующих веществ,

полученные в разные моменты времени протекания реакции.

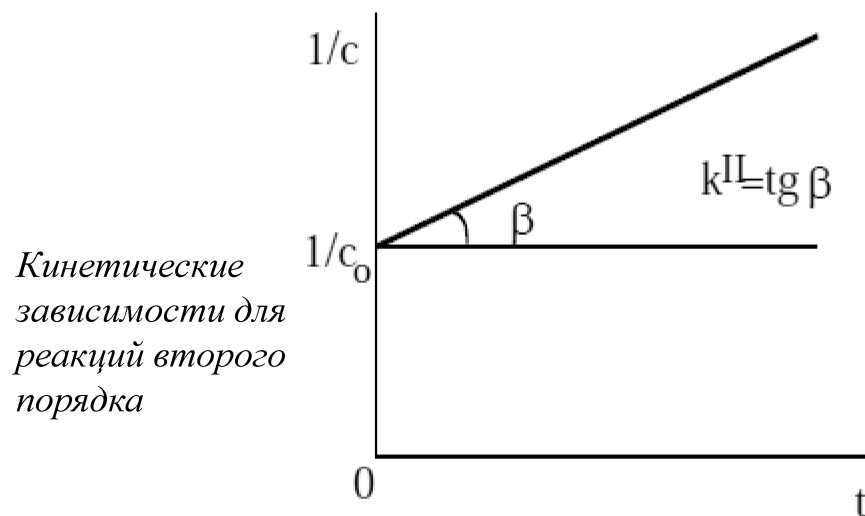
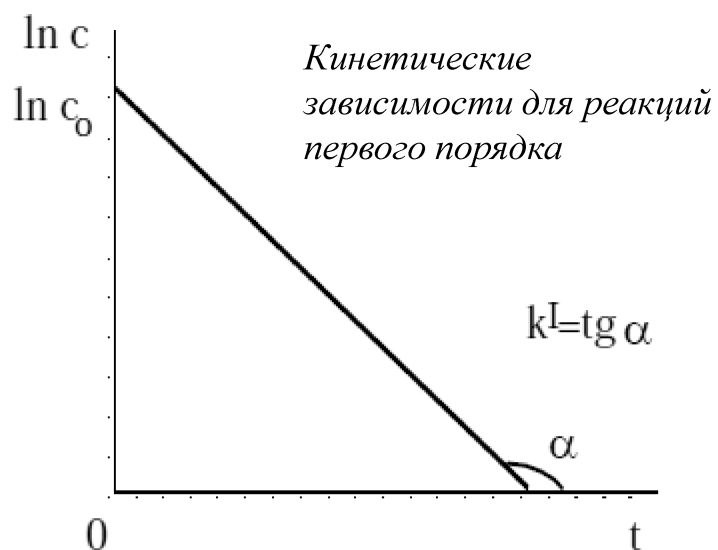
Если расчетные значения констант скоростей по одному из этих уравнений остаются постоянными, то это означает, что *реакция является реакцией данного порядка.*

Графический вариант решения

Кинетические уравнения реакций первого, второго, третьего порядков можно записать в виде уравнений прямых линий в соответствующих координатах:

$$\ln c = \ln c_0 - k_I t; \quad \frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k_{II} t; \quad \frac{1}{c^2} = \frac{1}{c_0^2} + k_{III} t.$$

Если, например, опытные точки расположились прямолинейно на графике в координатах $\ln c-t$, а на других графиках получались кривые, то это указывает на то, что рассматриваемая реакция имеет первый порядок по данному веществу. По угловому коэффициенту этой прямой можно определить константу скорости реакции.



Метод Оствальда-Нойеса

Метод основан на определении времени, в течение которого концентрация или количества исходных веществ в ходе реакции уменьшаются в два раза ($cx = c_0/2$).

Аналитическая форма решения

Период полураспада для реакции n -го порядка равен:

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)c_0^{n-1}} = \frac{\text{const}}{c_0^{n-1}}.$$

Прологарифмировав данное уравнение и записав его для двух опытов с разными начальными концентрациями компонентов, можно получить формулу для расчета порядка реакции по периоду полураспада:

$$n = \frac{\ln t_{1/2}'' - \ln t_{1/2}'}{\ln c_0' - \ln c_0''} + 1.$$

После вычисления порядка реакции можно вычислить константу скорости реакции по формуле

$$k = \frac{2^{n-1} - 1}{t_{1/2}(n-1)c_0^{n-1}}.$$

Графический вариант решения

$$\ln t_{1/2} = \ln \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)} - (n-1)c_0 = \ln(\text{const}) - (n-1)c_0$$

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ

1. Метод Вант-Гоффа

Аналитическая форма решения

Рассмотрим выражение для двух интервалов времени.

$$n = \frac{\ln(-\Delta c_1 / \Delta t_1) - \ln(-\Delta c_2 / \Delta t_2)}{\ln \bar{c}_1 - \ln \bar{c}_2},$$

где c_1 и c_2 — средние за данные промежутки времени концентрации реагирующего вещества. Если промежутки времени для наблюдения за изменением концентрации одинаковы, то расчетная формула упрощается:

$$n = \frac{\ln(\Delta c_1) - \ln(\Delta c_2)}{\ln \bar{c}_1 - \ln \bar{c}_2}.$$

Графический вариант решения. Для определения порядка реакции необходимо провести эксперимент, в котором измеряется c_i в разные моменты времени (t_i) по ходу проведения реакции.

$$\ln \frac{-\Delta c_i}{\Delta t_i} = \ln k + n \ln \bar{c}_i.$$

2. Метод начальных скоростей Вант-Гоффа

Аналитическая форма решения. Порядок реакции можно рассчитать, используя две начальные скорости для двух разных начальных концентраций реагентов:

$$n = \frac{\ln(v_{02} / v_{01})}{\ln(c_{02} / c_{01})}.$$

Графический вариант решения

На основании опытных данных строят график зависимости $\ln v_0 - \ln c_0$, представляющий прямую линию. Тангенс угла наклона этой прямой равен порядку химической реакции ($\operatorname{tg} \alpha = n$).

ПРИМЕРЫ ЗАДАЧ С РЕШЕНИЕМ

Задача 1. Процесс распада метиламина в газовой фазе можно описать следующим уравнением:



При протекании реакции общее давление в системе изменялось следующим образом:

t , мин	0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0
$p \cdot 10^{-4}$, Па	3,57	5,80	6,15	6,50	6,77	7,08	7,35	7,58	7,80

Определить порядок реакции интегральным методом, рассчитать константу скорости и период полураспада.

Решение. В общем виде эту реакцию можно представить схемой:



Реакции разложения относятся, как правило, к реакциям первого порядка. Для определения порядка этой реакции проще всего использовать метод подстановки.

Константа скорости реакции первого порядка, вычисленная по уравнению

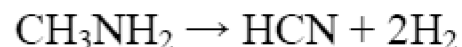
$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{p_{A,0}}{p_{A,0} - x},$$

для любого момента времени должна оставаться постоянной.

Давления, приведенные в условии задачи (за исключением первого), — это суммарные давления всех газов, а для вычисления константы скорости необходимо знать давление исходного вещества (метиламина) p_A в различные моменты времени. Рассчитаем это давление.

Рассмотрим кинетическую схему протекания процесса. Давление каждого из продуктов реакции в момент времени t обозначим через x .

Тогда $p_{\text{CH}_3\text{NH}_2} = (p_0 - x)$, где p_0 — начальное давление метиламина.



если $t = 0$,	p_0	0	0
если $t > 0$,	$p_0 - x$	x	$2x$

Общее давление p в любой момент времени t равно:

$$p = p_0 - x + 3x = p_0 + 2x. \text{ Откуда } x = \frac{p - p_0}{2}; \quad p_0 - x = \frac{3p_0 - p}{2}.$$

Отношение давлений исходного вещества в начальный и другие промежутки времени связано с общим давлением в системе соотношением

$$\frac{p_0}{p_0 - x} = \frac{2p_0}{3p_0 - p}.$$

Рассчитаем значения констант в различные моменты времени t :

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{2p_0}{3p_0 - p} = \frac{1}{2,5} \ln \frac{2 \cdot 3,57 \cdot 10^4}{3 \cdot 3,57 \cdot 10^4 - 5,80 \cdot 10^4} = 0,150 \text{ мин}^{-1};$$

$$k_2 = \frac{1}{3,0} \ln \frac{2 \cdot 3,57 \cdot 10^4}{3 \cdot 3,57 \cdot 10^4 - 6,15 \cdot 10^4} = 0,149 \text{ мин}^{-1};$$

$$k_3 = \frac{1}{3,5} \ln \frac{2 \cdot 3,57 \cdot 10^4}{3 \cdot 3,57 \cdot 10^4 - 6,50 \cdot 10^4} = 0,151 \text{ мин}^{-1};$$

$$k_4 = \frac{1}{4,0} \ln \frac{2 \cdot 3,57 \cdot 10^4}{3 \cdot 3,57 \cdot 10^4 - 6,77 \cdot 10^4} = 0,149 \text{ мин}^{-1};$$

$$k_5 = \frac{1}{4,5} \ln \frac{2 \cdot 3,57 \cdot 10^4}{3 \cdot 3,57 \cdot 10^4 - 7,08 \cdot 10^4} = 0,150 \text{ мин}^{-1};$$

$$k_6 = \frac{1}{5,0} \ln \frac{2 \cdot 3,57 \cdot 10^4}{3 \cdot 3,57 \cdot 10^4 - 7,35 \cdot 10^4} = 0,151 \text{ мин}^{-1};$$

$$k_7 = \frac{1}{5,5} \ln \frac{2 \cdot 3,57 \cdot 10^4}{3 \cdot 3,57 \cdot 10^4 - 7,58 \cdot 10^4} = 0,150 \text{ мин}^{-1};$$

$$k_8 = \frac{1}{6,0} \ln \frac{2 \cdot 3,57 \cdot 10^4}{3 \cdot 3,57 \cdot 10^4 - 7,80 \cdot 10^4} = 0,150 \text{ мин}^{-1};$$

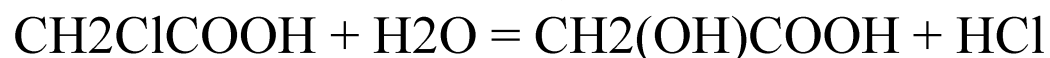
$$k_{\text{ср}} = 0,150 \text{ мин}^{-1}.$$

Так как в пределах ошибки опыта константа скорости — величина постоянная, следовательно, эта реакция является реакцией первого порядка.

Период полураспада для реакции первого порядка вычислим по формуле

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k_{\text{ср}}} = \frac{0,693}{0,150} = 4,6 \text{ мин.}$$

Задача 2. Монохлоруксусная кислота при 298 К взаимодействует с водой (вода взята в большом избытке):



Кинетика этой реакции изучалась путем титрования проб одинакового объема раствором щелочи.

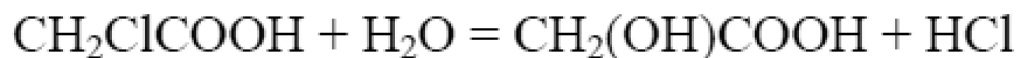
Время, мин	0	600	780	2070
Количество щелочи, мл	12,9	15,8	16,4	20,5

Вычислить константу скорости и рассчитать, сколько времени после начала реакции необходимо, чтобы все три кислоты присутствовали в эквивалентных количествах.

Решение. Так как вода взята в большом избытке, то мы можем определить только частный порядок по монохлоруксусной кислоте. Для решения этой задачи попробуем воспользоваться методом подстановки. Предположим, что реакция протекает как реакция первого порядка по этому компоненту.

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}$$

Константа скорости реакции первого порядка k_1 . Для реакции первого порядка отношение концентраций можно заменить на пропорциональные ей величины, а именно на объем щелочи, пошедшей на титрование монохлоруксусной кислоты. Экспериментально щелочь расходуется на титрование всех кислот в этом процессе, а не только на монохлоруксусную. Поэтому необходимо предварительно рассчитать объем щелочи, пошедшей на титрование только монохлоруксусной кислоты.



если $t = 0$,	c_0	0	0
если $t > 0$,	$c_0 - x$	x	x

Так как щелочь титрует все кислоты, то необходимо рассчитать суммарную концентрацию всех кислот в некоторый момент времени:

$$c\Sigma = c_0 - x + x + x = c_0 + x.$$

Откуда $x = c\Sigma - c_0$. Тогда текущая концентрация монохлоруксусной кислоты будет $c_0 - x = 2c_0 - c\Sigma$.

Заменим концентрации кислот на пропорциональные им объемы щелочи, пошедшие на их титрование:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_0 - x} = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{2c_0 - c_\Sigma} = \frac{1}{t} \ln \frac{V_0}{2V_0 - V_t}.$$

Рассчитаем константы скоростей по кинетическим данным к различным промежуткам времени:

$$k_1 = \frac{1}{600} \ln \frac{12,9}{2 \cdot 12,9 - 15,8} = 4,03 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1};$$

$$k_2 = \frac{1}{780} \ln \frac{12,9}{2 \cdot 12,9 - 16,4} = 4,03 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1};$$

$$k_3 = \frac{1}{2070} \ln \frac{12,9}{2 \cdot 12,9 - 20,5} = 4,23 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}.$$

Константы скорости, рассчитанные по экспериментальным данным, близки по значению, следовательно, данная реакция подчиняется уравнению для реакций первого порядка. Среднее значение константы скорости равно $4,19 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$.

Очевидно, что когда половина от всей кислоты прореагирует, то тогда все кислоты будут в эквивалентных количествах, то есть практически надо найти период полураспада монохлоруксусной кислоты:

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k} = \frac{0,693}{4,19 \cdot 10^{-4}} = 1655 \text{ мин.}$$

ЗАДАНИЕ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Выписать в тетрадь для лабораторных и практических работ способы определения порядка реакции и основные кинетические уравнения.
2. Разобрать примеры задач с решениями, приведенные в презентациях.
3. Решить многовариантную задачу со стр. 366-368 (свой вариант).